

2023年10月20日

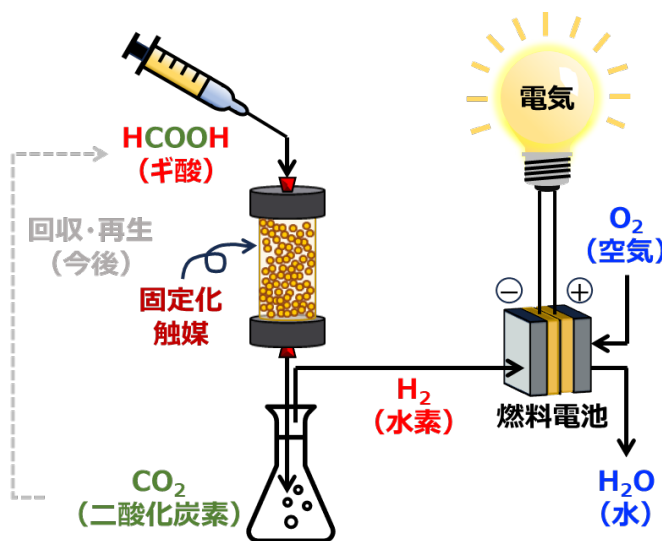
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 / 国立大学法人 筑波大学

## フロー式によるギ酸からの発電システムの開発

ギ酸から2,000時間以上の“連続”水素製造運転を実証

### ポイント

- フロー式によって“連続”してギ酸から水素に高効率で変換する技術を開発
- ギ酸から得られた水素を使って安定した発電を実証
- 得られる水素は、発電以外のさまざまな用途に展開可能



フロー式によるギ酸からの“連続”水素製造プロセス

### 概要

国立研究開発法人 産業技術総合研究所（以下「産総研」という）触媒化学融合研究センター 官能基変換チーム 川波 肇 上級主任研究員は、筑波大学大学院 数理物質科学研究群化学学位プログラムの澤原 馨登（博士後期課程）と共同で、フロー式によるギ酸からの発電システムを開発しました。

将来のエネルギー問題を改善するために、水素供給源の一つとしてギ酸が期待されています。ギ酸はバイオマスや二酸化炭素などからも得られ、主に家畜飼料の添加剤などに使われる化合物です。ギ酸から水素を製造する技術を社会実装するためには多くの課題があり、国内でも実証例がごくわずかです。本技術では、ギ酸から水素をつくる触媒を見直し、ポリエチレンイミンをイリジウム錯体触媒と未配位のピピリジンで架橋した固定化触媒を設計・合成し、フロー式による“連続”水素製造プロセスを開発しました。得られた水素を用いて、燃料電池による発電試験を行い、安定した電力が得られることを実証しました。

これらの成果は、ギ酸を水素キャリアとするエネルギー技術を社会実装するための技術として期待されると同時に、ギ酸から得られる水素を発電以外の用途へ展開することも期待されます。

なお、この技術の詳細は、2023年10月14日に「*ChemSusChem*」に掲載されました。

下線部は【用語解説】参照

## 開発の社会的背景

近年、エネルギー問題と地球温暖化問題を解決するために、水素社会の実現が注目される中、効率的な水素の貯蔵・運搬・製造を担う水素キャリアの技術開発が進んでいます。産総研ではギ酸を水素キャリアとして利用するための研究を重ねています。ギ酸は酪農での飼料の添加剤などに使われるなど、取り扱いも比較的容易な薬品です。ギ酸は海外で工業的にメタノールなどから製造されていますが、最近では二酸化炭素や、バイオマス、メタンなどからの合成法も開発されつつあり、二酸化炭素の排出削減に貢献できる水素源です。しかしギ酸を水素キャリアとして社会実装するには、プロセス上の多くの課題がありました。

## 研究の経緯

産総研は、ギ酸を水素キャリアとする高効率な水素製造システムの開発を目指しており、高活性なギ酸脱水素化用触媒（2012年3月19日産総研プレス発表）や、ギ酸から生成する高圧ガス（水素と二酸化炭素の混合ガス）を簡便に分離し、高圧水素と液化二酸化炭素を同時に製造する技術（2015年12月11日産総研プレス発表）を開発してきました。さらに高活性・長寿命な触媒開発に向けて、新しい分光分析技術を開発し（2022年9月16日産総研プレス発表）、ギ酸から高圧の水素を発生するときの触媒反応メカニズムや劣化メカニズムを解明してきました。

今回の技術開発では、社会実装に向けた“連続”した水素製造プロセスを実現するために、課題の多いバッチ式からフロー式へのプロセス転換とそのプロセスによるギ酸からの水素製造、さらにその水素を使った燃料電池による発電試験を行いました。

なお、本研究開発は、キャノン財団の第12回研究助成プログラム「新産業を生む科学技術」（2021～2023年度）による支援を受けています。

## 研究の内容

水素キャリアとしてのギ酸の実用性を実証するためには、1) バッチ式からフロー式へのプロセス転換、2) ギ酸由来の水素による燃料電池発電試験での実証が必要でした。

まず、1)のバッチ式からフロー式へのプロセス転換には、ギ酸水溶液に容易に溶出してしまう従来の錯体触媒を、触媒活性を維持したままで固定化する技術が必要でした。そこで、産総研が開発してきた世界最高の圧力発生能を達成したイリジウム錯体触媒をポリエチレンイミンに固定化し（図1）、“フロー式”によるギ酸からの“連続”水素製造プロセスを開発しました。

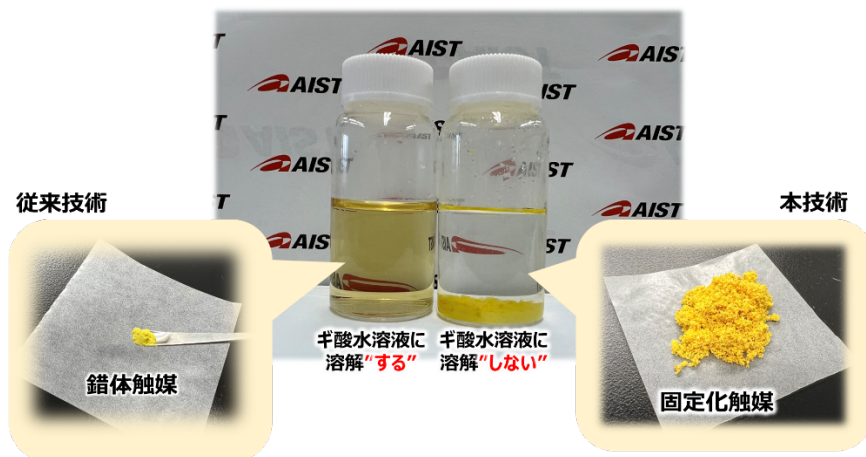


図1 従来の錯体触媒（左側写真）と開発した固定化触媒（右側写真）



動画1 バッチ式によるギ酸からの水素生成

反応が進むたびにギ酸水溶液を添加する必要がある、反応液が蓄積すると最後は容器からあふれてしまう。

URL : <https://www.youtube.com/watch?v=8fUDvej6FHo>

※YouTube からご覧いただけます。



動画2 フロー式によるギ酸からの水素生成

ギ酸水溶液を連続して注入し、水素を連続して取り出すことが可能。

URL : <https://www.youtube.com/watch?v=PFh2Ca1CzPE>

※YouTube からご覧いただけます。

これまでの研究から、錯体触媒の失活は、水素製造時に錯体が配位子から外れることに原因があることを明らかにしてきました。そこで今回の開発では、錯体触媒をポリマー（ポリエチレンイミン）の中に組み込み、配位子を外れにくくしました。さらに、配位子から外れても別の配位子が錯体を再び捉えることで活性を維持し、触媒の長寿命化を実現しました。加えてポリエチレンイミンはギ酸を選択的に吸収する特徴があるため、触媒の高活性化にも寄与しています（図2）。

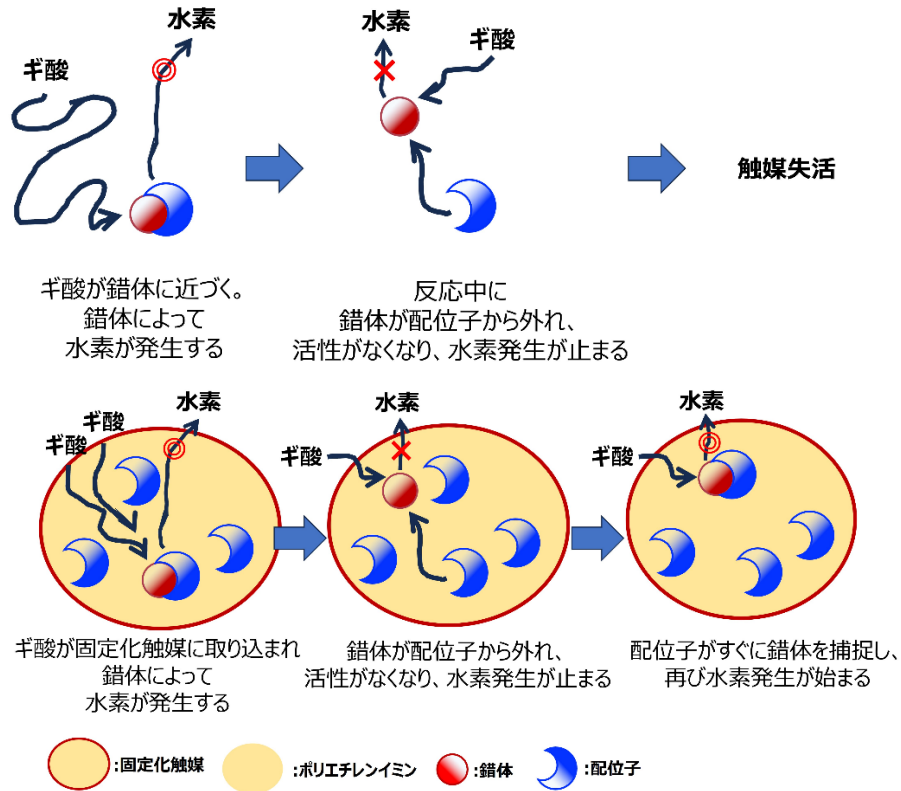


図2 水素製造用の固定化触媒の特徴

開発した固定化触媒は、①従来の触媒と同等あるいはそれ以上の活性を示しつつ、熱安定性・耐久性が向上しました。そして、②錯体（イリジウム）の溶出がほとんどなくなりました（固定化触媒 1g あたりのイリジウム溶出量は 40  $\mu\text{g}$  以下）。この固定化触媒を用いてフロー式連続水素製造プロセスを構築し、2,000 時間以上の連続運転を実証しました（図3）。さらに、得られた水素に含まれる一酸化炭素含有量は 0.1 ppm 以下と、燃料電池自動車用水素燃料の品質規格（ISO14687-2、0.2 ppm）以下でした。

次に2) のギ酸から製造した水素を用いて、固体高分子形燃料電池（一般財団法人日本自動車研究所製標準セル）で発電試験を行いました。その結果、5 時間以上出力が下がることのない、安定した発電ができることを確認しました（図4）。

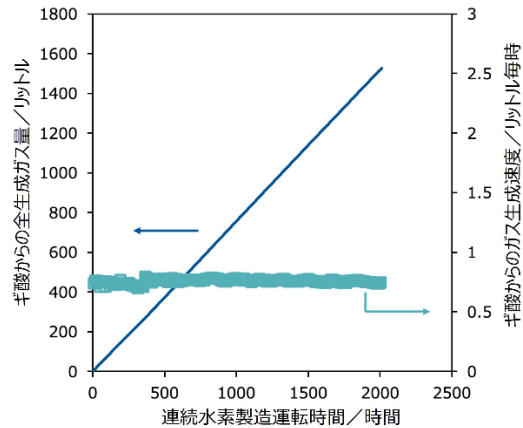


図3 連続水素製造時のガス生成量とガス生成速度

※原論文の図を引用・改変したものを使用しています。

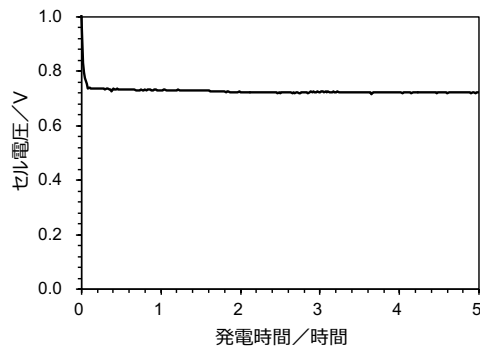


図4 製造した水素を用いた燃料電池発電試験の結果

※原論文の図を引用・改変したものを使用しています。

## 今後の予定

本研究開発のラボスケールでのギ酸を水素キャリアとするフロー式“連続”水素製造システムおよび発電システムからのスケールアップ等を通じて、社会実装に向けた開発を進めていきます。加えてこのプロセスで副生する二酸化炭素の回収・ギ酸への再生技術の開発も進めていきます。また、ギ酸からの水素を使った発電以外のさまざまな用途にも展開させていきます。

## 論文情報

掲載誌： *ChemSusChem*

論文タイトル： Iridium Catalyst Immobilized on Crosslinked Polyethyleneimine for Continuous Hydrogen Production Using Formic Acid

著者： Keito Sawahara, Shinji Tanaka, Tetsuya Kodaira, Ryoichi Kanega, Hajime Kawanami

DOI： <https://doi.org/10.1002/cssc.202301282>

## 用語解説

### フロー式

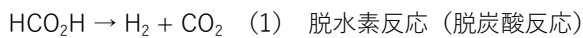
原料を連続的に反応器に供給し、同時に生成物も連続的に取り出す方法。一定の状態（定常状態）で運転され、生成物の収率と選択率が一定となる特徴を有する。安定していれば、大量の同じ生成物を製造する場合に適している。

今回の開発では、触媒を固定化することによって、フロー式による連続水素製造が可能になった。

### ギ酸（ $\text{HCO}_2\text{H}$ ）

最も簡単なカルボン酸で、工業的にはメタノールと一酸化炭素を反応させて製造する。染色助剤や可塑剤、凝固剤、メッキ、殺虫剤、その他溶剤などに用いられる。日本では水溶液中のギ酸が90%未満の場合は、毒物および劇物取締法に規定される劇物に該当しない。また、水溶液中のギ酸が78%未満では、消防法に規定される危険物に該当しない。

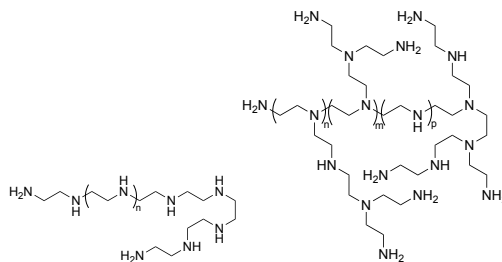
ギ酸の分解は、下記化学式に表されるように二つの競合する分解経路を持つ。



従来は、脱炭酸反応を選択的に反応させることが困難だったために、ギ酸分解によって生成するガス中に一酸化炭素（CO）が含まれていた。

### ポリエチレンイミン

エチレンイミン（アジリジン）の開環重合によって得られる高分子材料で、アミン（-NH-）とエチレン（-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-）の繰り返し単位からなる構造を有する。水溶性であることが多く、高分子キレート剤、CO<sub>2</sub>捕集剤、添加剤、トランスフェクション試薬などに利用。紙、布、OPP、PETフィルムのラミネートアンカー剤、重金属キレート剤、金属メッキ用添加剤、消火器用泡保持剤、固定化酵素、接着剤、インク密着向上、水処理（凝結剤）などに用いられる。今回の開発では、分岐型のポリエチレンイミンを用いている。ポリエチレンイミンは、塩基性のため選択的にギ酸をポリマー中に吸収する特徴がある。この特徴を利用して、開発した固定化触媒1gあたり約7g（約0.15mol）のギ酸を選択的に吸収し、効率的に水素を生成できるようになった。

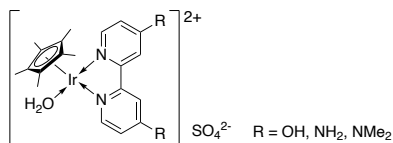


ポリエチレンイミンの構造例（左：直鎖型、右：分岐型）



## イリジウム錯体触媒

有機金属錯体の一種で、イリジウムの酸化状態、配位子の組み合わせから、非常に多くの種類が存在する。イリジウム錯体に限らず有機金属錯体は、触媒的な性質などのさまざまな性質を示すことが知られており、広く研究が行われている。今回の開発で用いた均一系（イリジウム）錯体触媒は、下記に示すイリジウム錯体を示す。



今回の開発で用いたイリジウム錯体触媒

## 水素キャリア

水素は軽い気体であり、そのままでは輸送や貯蔵の効率が悪いいため、液体や水素化物に変換して輸送や貯蔵する手法が検討されている。このときの液体水素や水素化物を、水素を貯蔵・運搬する媒体として水素キャリアと称する。国内では、液体水素、アンモニア、メチルシクロヘキサンの主に三つの水素キャリアを使った水素輸送、貯蔵、製造の技術開発が進められている。

## バッチ式

バッチ式は、特定の量の原料を一度に反応器に投入し、反応を一定の時間で行った後、生成物を回収する方法。一つの反応器で行われることが多く、多様な生成物を少量ずつ合成する場合や、製造工程が複雑で頻繁に変更する必要がある場合などに適している。セミバッチ式は、バッチ式と同様に、一部の原料を反応器に投入しつつ、反応が進むにつれて原料を段階的あるいは連続的に投入、さらに生成物を段階的あるいは連続的に取り出す手法。

今回の開発の解決課題として、均一系触媒を使う場合、バッチ式・セミバッチ式で水素製造を行う必要があった。しかし、ギ酸が水素に変換されていくに従って、ギ酸水溶液を連続添加する必要があり、長時間の連続添加によって、特にギ酸水溶液中の水分が蓄積されて反応容器からあふれる問題があった。

## 配位子

イリジウム錯体触媒を例にとると、配位子は、イリジウムイオンを取り囲む化合物（分子）を指す。本技術開発の配位子は、ピペリジンを示す。

## 固体高分子形燃料電池

水素を酸化して水に変換されるときに化学エネルギーを電力として得る装置を燃料電池と総称する。使用する電解質の種類によって、アルカリ形燃料電池（AFC）、リン酸形燃料電池（PAFC）、固体酸化物形燃料電池（SOFC）、固体高分子形燃料電池（PEFC）、熔融炭酸塩形燃料電池（MCFC）などがある。本開発の発電試験に用いた燃料電池は、PEFC（一般財団法人日本自動車研究所製標準セル）で、水素はギ酸から生成させた未精製の水素（水素 50%、二酸化炭素 50%）を使い、測定試験専用の燃料電池評価装置を用いた。

## 本件に関する問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

触媒化学融合研究センター 官能基変換チーム

上級主任研究員 川波 肇

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央事業所 5 群

022-237-2097 h-kawanami@aist.go.jp

## 機関情報

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

<https://www.aist.go.jp/>

ブランディング・広報部 報道室 hodo-ml@aist.go.jp

国立大学法人 筑波大学

<https://www.tsukuba.ac.jp/>

広報局 kohositu@un.tsukuba.ac.jp